دراسة طيفية لمعرفة نوعية المشتقات النفطية ونسب الخلط فيما بينها

عصمت رمزي عبد الغفور* حامد صالح ألجميلي* مثنى محمد سرحان**

تاريخ قبول النشر 2007/1/17

الخلاصة:

تم في هذا البحث قياس الامتصاصية الطيفية ضمن المدى (300-700nm) للمشتقات النفطية ومخاليطها وهي (الكازولين، الكيروسين، الكازاويل) وقد شملت نسب الخلط على (0:10, 2:10, 4:10, 6:10, 8:10, 10:10) ومن أشكال الامتصاصية مع الطول ألموجي لكل نسبة استطعنا تحديد مواقع وقيم قمم الامتصاص ومقارنة المخلوط منها مع غير المخلوط لمشتقات نفط عراقيةلامكانية معرفة نوع المشتق النفطي ونوعية المخلوط والحصول على معرفة كمية الخلط من خلال تحديد مكان وقيمة قمم الامتصاص الطيفية. وقد تبين بان هناك تفاعلات تحدث بين بعض المشتقات النفطية تعطي نوع أخر لا يشابه أي من المخلوطين الأصلية وبالتالي سوف يعطي نتائج سلبية في حالة استخدامه في مكائن الوقود. أما البعض الأخر فقد تغيرت كثافته من خلال عملية الخلط فقط.وتم تفسير النتائج على ضوء الامتصاص الطيفي للمنتجات النفطية.

المقدمة :

يتكون البترول من الهيدروكاربونات والتي بدورها تتكون من الهيدروجين والكاربون وبعض الاجزاء غير الكاربونية والتي يمكن ان تحتوي على النتروجين والكبريت والاوكسجين وبعض الكميات الضئيلة من الفلزات مثل الكادميوم والنيكل ، وتحدد الخواص الفيزيائية والكيميائية للبترول بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه [1]

تحتوي سوائل الكازولين والكيروسين ووقود آلات الديزل على هيدروكاربونات بارفينية حيث تحتوي في تركيبها من 15- 5ذرة كاربون-C_5 C_{15} وقد تدخل الهيدروكاربونات الاروماتية من سلسلة البنزين والتلوين والنفتالين وغيرها في تركيب في جميع قطفات البترول .

وقد تم فصل البترول والتلوين من قطفات الجازولين وتحتوي قطفات الكيروسين على هيدروكاربونات اروماتية احادية الحلقة .

وقد ثبت وجود مشتقات ثنائي الفنيل والنفتالين وغيرها وكذلك مشتقات البترول ذات السلاسل الاليفاتية الجانبية الطويلة والقصيرة والقطفات التي تغلي عند درجات حرارة أعلى . إن القطفات العالية الغليان تحتوي كقاعدة على نسبة من الهيدروكاربونات الاروماتية اكبر مما تحتويه القطفات المنخفضة الغليان وعلى هذا فان الجازولين الذي يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكاربونات النفثية يحتوي على كمية صغيرة من الهيدروكاربونات الاروماتية والعكس صحيح . [2,3]

*قسم الفيزياء – كلية العلوم- جامعة الانبار
** قسم الكيمياء – كلية التربية-جامعةالانبار

بما ان البترول خليط معقد من المركبات الهيدروكاربونية لذلك فان الخواص الطبيعية للمخلوط وما يتبعه من ثوابت طبيعية تعتمد على التركيب الكيمائي لهذا المخلوط أي على طبيعة ونسب المكونات التي تدخل في تركيب هذا المخلوط ويوثر كل مكون في القيم العملية للخواص الطبيعية بمقدار يتناسب مع نسبة تواجده في المخلوط. [4,5]

اجريت دراسات عد ة لبعض المشتقات النفطية [6,7]وتم فصل برافينات مركبات نفطية عراقية وهي النفط الابيض وزيت الغاز الثقيل والخفيف.

تتميز المركبات العضوية بصورة عامة بعدة انتقالات الكترونية وهي انتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ والتي تقع ضمن مناطق الطاقة العالية وانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ وانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ وانتقال$n \rightarrow \pi^*$للمركبات المحتوية على اواصر مزدوجة متبادلة[8] تمتص بعض الليكاندات الطيف في المنطقة المرئية في حين تمتص جميع الليكاندات في المنطقة فوق البنفسجية [9] .

تظهر مركبات الـ dithioiate ثلاث أنواع من الانتقالات :

الأول: $n \rightarrow \pi^*$ والذي يمثل انتقال المزدوج الالكتروني على الكبريت الى الاصرة المزدوجة ويحدث في المنطقة(340-360 nm) اما الانتقال الثاني فيظهر في المنطقة من (275-300 nm) ويمثل الانتقال نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ والخاص بالحلقة الاروماتية وكذلك انتقالات الآصرة المزدوجة N =O C = S ، إن امتصاص حلقة البنزين يظهر في المنطقة (254 – 256 nm) .

إن وجود مجاميع حاملة للون (chromoform) في حالة تعاقب مع الأواصر المزدوجة تسبب إزاحة حمراء لذلك فان وجود المجاميع C=S , C-S ,O-H تسبب إزاحة حمراء لحلقة البنزين أما الانتقال الأخير $n \rightarrow \sigma^*$ فيحصل نتيجة وجود المزدوج الالكتروني

على ذرة الكبريت حيث يحصل هذا الانتقال في المنطقة التي بحدود200nm [10-12]

يهدف البحث إلى دراسة إمكانية تحديد أنواع المشتقات النفطية المنتجة محليا ومعرفة نوع ونسب الخلط لهذه المشتقات فيما بينها وذلك من قياس طيف الامتصاصية لكل نوع قبل وبعد الخلط، مما يتيح معرفة نقاوة المنتج بدقة وبطريقة سهلة

الجانب العملي:

تم استخدام المشتقات النفطية المنتجة محليا والمأخوذة من التقييس والسيطرة النوعية التابعة لوزارة النفط واشتملت على (الكازولين والكيروسين والكاز). وباستخدام مطياف spectrophotometer (Uv-Vis type cintra 5والمنتج من شركة GBC . Scientific Equipment) تم قياس الامتصاصية الضوئية كدالة للطول الموجي قبل وبعد عملية الخلط بين المشتقات النفطيةحيث تم إضافة احد المنتجات إلى الآخر بنسب مختلفة (0:10,2:10,4:10,6:10:8:10,10:10)

وبظروف قياسية بدرجة حرارة (25 C°) والتي كانت على النحو آلاتي:

1- إضافة الكيروسين إلى الكازولين وبالعكس.

2- الكيروسين إلى الكاز وبالعكس .

3- إضافة الكاز إلى الكازولين وبالعكس .

جدول (1) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول ألموجي لكل نسبة من نسب خلط الكيروسين إلى الكازولين

Kerosene : Gasoline	λ (nm)	abs
0 : 10	379.0	0.905
	430.0	0.150
2 : 10	361.0	1.327
	379.0	0.873
	430.0	0.148
4 : 10	361.0	1.163
	379.0	0.780
	430.0	0.125
6 : 10	361.0	1.014
	379.0	0.692
	430.0	0.118
8 : 10	361.0	0.915
	378.0	0.634
	430.0	0.120
10 : 10	361.0	0.897
	379.0	0.633
	430.0	0.1374

جدول (2) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول ألموجي لكل نسبة من نسب خلط الكازولين إلى الكيروسين

Gasoline Kerosene:	λ (nm)	abs
0 : 10	302.0	3.285
	318.0	2.423
2 : 10	324.0	3.659
	304.0	3.896
	379.0	0.252
4 : 10	306.0	3.892
	315.0	3.869
	379.0	0.348
	431.0	0.074
6 : 10	306.O	4.193
	319.0	3.857
	378.0	0.462
	430.0	0.096
8 : 10	306.0	4.193
	319.0	3.857
	379.0	0.466
	431.0	0.085
10 : 10	361.0	0.897
	379.0	0.633
	430.0	0.137

جدول (3) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول الموجي لكل نسبة من نسب خلط الكازإلى الكازولين

Gas oil Gasoline :	λ (nm)	abs
0 : 10	379.0	0.905
	340.0	0.150
2 : 10	361.0	2.755
	379.0	1.226
	430.0	0.148
4 : 10	380.0	1.287
	430.0	0.165
6 : 10	380.0	1.379
	430.0	0.183
8 : 10	380.0	1.416
	430.0	0.172
10 : 10	380.0	1.490
	430.0	0.207

جدول (4) يبين قيم الامتصاصيةكدالة للطول ألموجي لكل من نسب خلط الكازولين إلى الكاز

Gas : Gasoline oil	λ (nm)	abs
0 : 10	389.0	1.682
2 : 10	383.0	1. 487
4 : 10	382.0	1.455
6 : 10	382.0	1.418
8 : 10	382.0	1.390
	429.0	0.174
10 : 10	380.0	1.490
	430.0	0.207

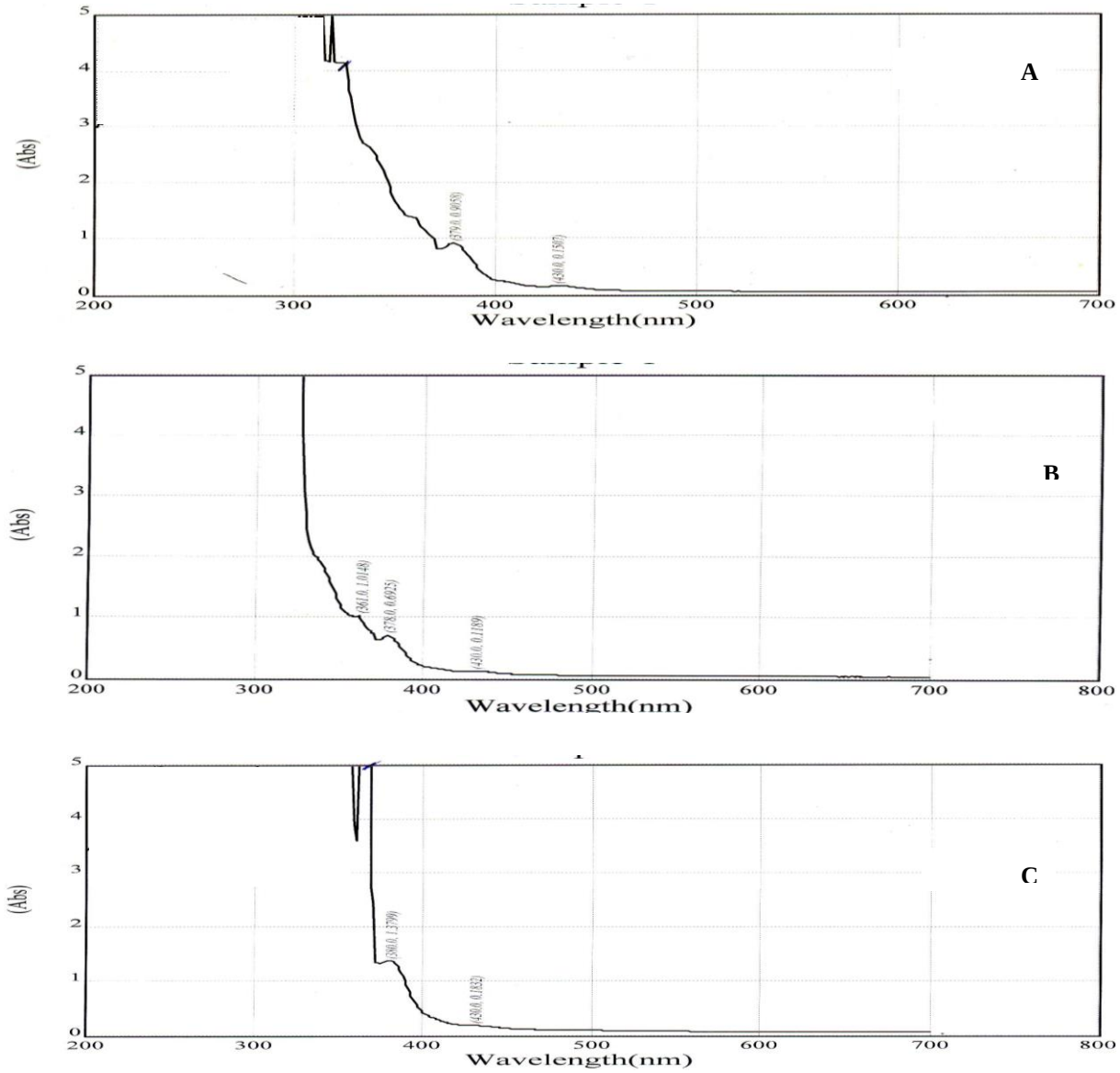
جدول (5) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول الموجي لكل نسبة من نسب خلط الكاز إلى الكيروسين

gas : kerosene oil	λ (nm)	abs
0 : 10	302.0	3.285
	318.0	2.423
2 : 10	379.0	0.44
4 : 10	380.0	0.783
6 : 10	381.0	0.951

Kerosene : Gas oil	λ (nm)	abs
0 : 10	389.0	1.682
2 : 10	383.0	1.441
4 : 10	383.0	1.423
6 : 10	382.0	1.323
8 : 10	381.0	1.225
10 : 10	381.0	1.120

8 : 10	381.0	1.057
10 : 10	381.0	1.1200

جدول (6) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول الموجي لكل نسبة من نسب خلط الكيروسين إلى الكاز

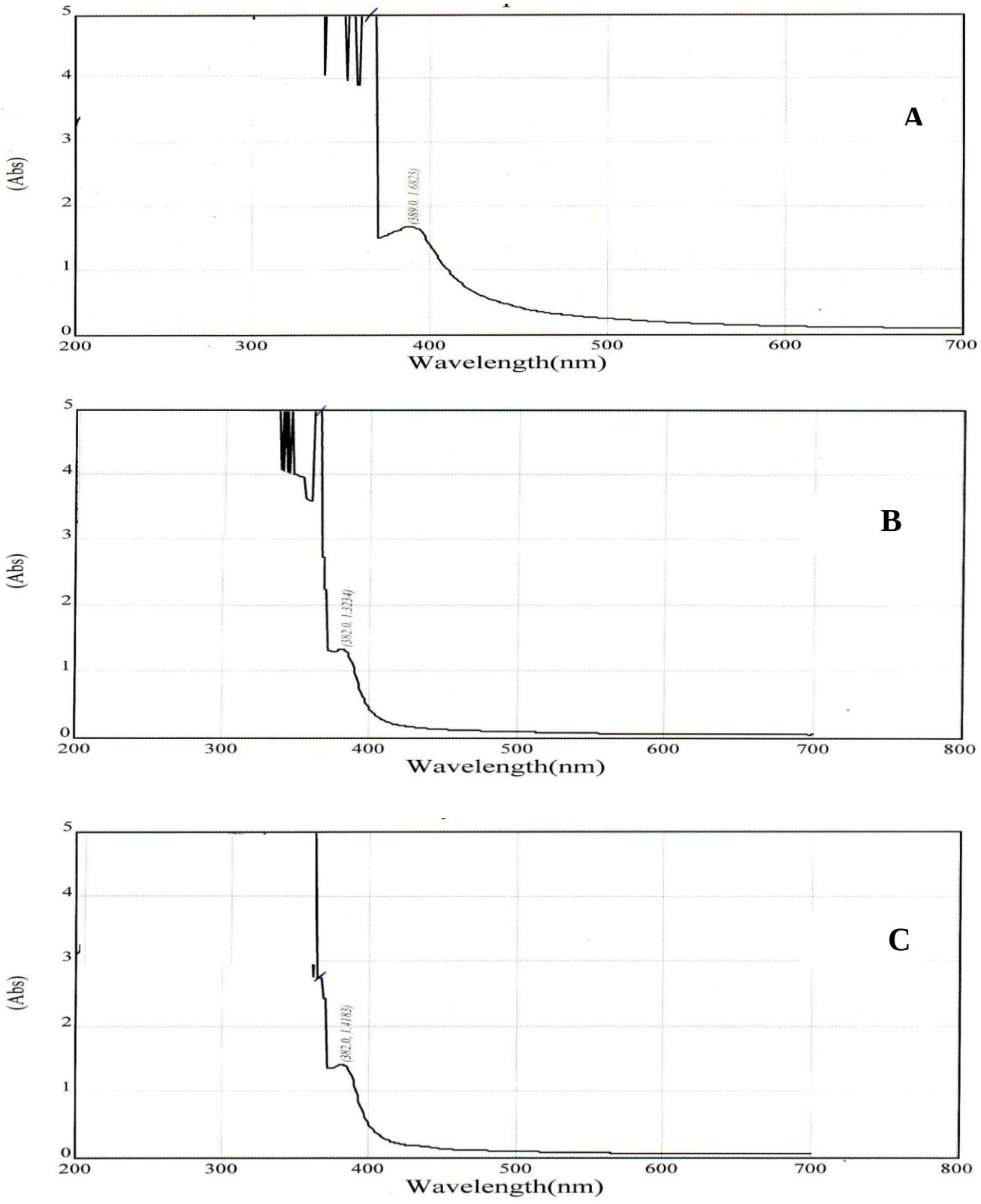


شكل رقم (1) منحني طيف الأمتصاصية لمنتوج الكازولين

A- قبل عملية الخلط.

B- بعد خلطه بنسبة (6:10) من منتوج الكيروسين.

C- بعد خلطه بنسبة (6:10) من منتوج الكازأويل.

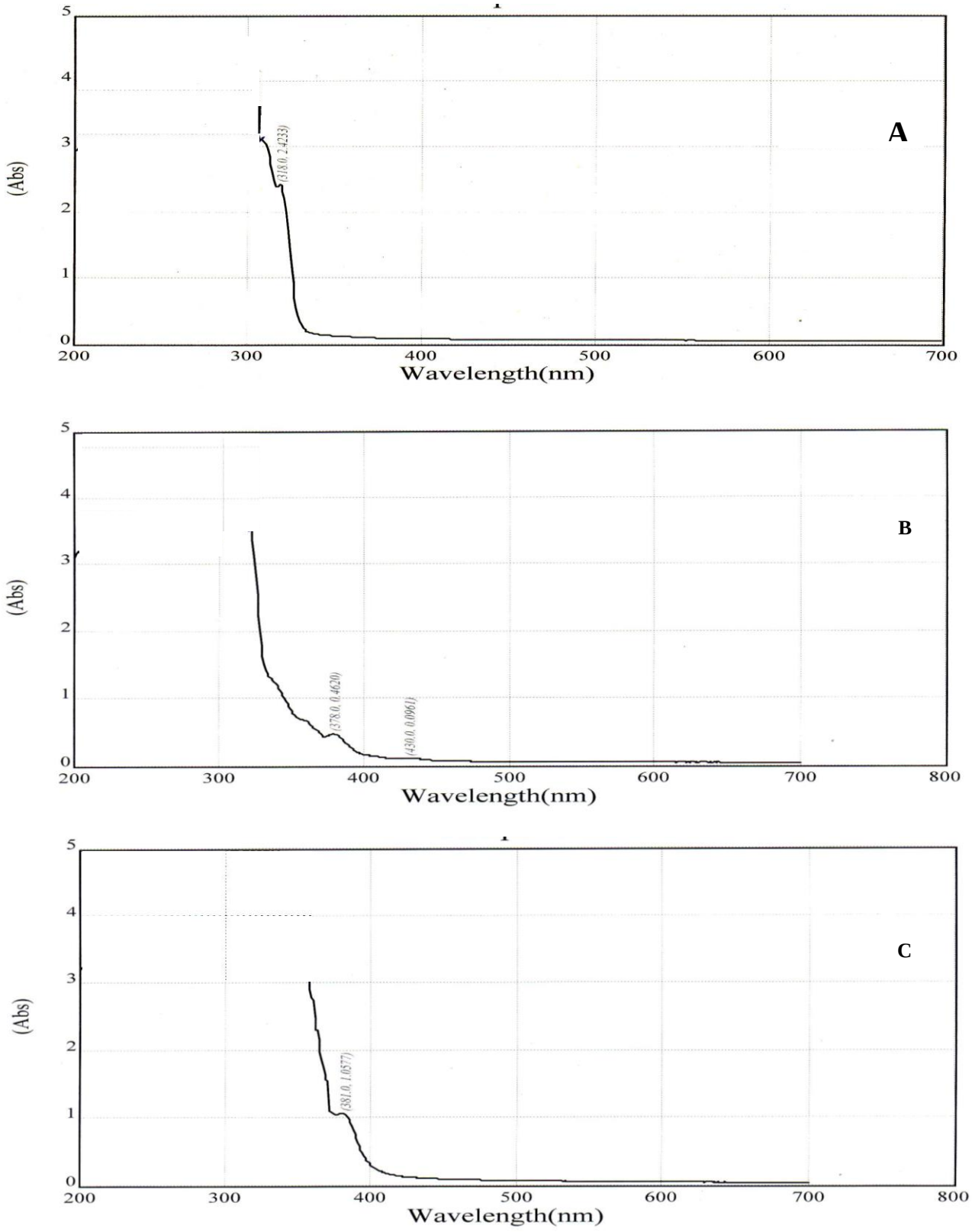


شكل رقم (2) منحني طيف الأمتصاصية لمنتوج الكازأويل

A- قبل عملية الخلط.

B– بعد خلطه بنسبة (6:10) من منتوج الكيروسين.

C– بعد خلطه بنسبة (6:10) من منتوج الكازولين



شكل رقم (3) منحني طيف الأمتصاصية لمنتوج الكيروسين

A- قبل عملية الخلط.

B– بعد خلطه بنسبة (6:10) من منتوج الكازولين.

C– بعد خلطه بنسبة (6:10) من منتوج الكازأويل

النتائج والمناقشة :

لقد تم قياس الامتصاصية الطيفية للمنتوجات النفطية التي قيد الدراسة كدالة للطول الموجي ابتداءا من المنطقة فوق البنفسجية مرورا بالمنطقة المرئية من الطيف (300-700nm) وكما مبين نماذج منها في الأشكال (3-1) بما ان امتصاص الجزيئة للطاقة مكمم فيتوقع ان يلاحظ الامتصاص في الانتقالات الالكترونية في اطوال موجية متميزة (discrete) كطيف من خطوط وقمم حادة ومن ملاحظة الاشكال اعلاه تبين ان القمم غير حادة والسبب يعود الى ان طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية يتكون من حزم امتصاص عريضة على مدى واسع من الاطوال الموجية وذلك لان مستويات الطاقة لحالة الاساس والحالة المثارة في الجزيئة تنقسم الى مستويات ثانوية دورانية واهتزازية ، ويمكن ان تحدث الانتقالات الثانوية من أي من المستويات الثانوية لحالة الاساس لأي من المستويات الثانوية للحالة المثارة .وبما ان هذه الانتقالات تختلف قليلا في الطاقة فأن الاطوال الموجية للامتصاصات تختلف قليلا ايضا وتؤدي الى الحزمة العريضة الملحوظة في الطيف .

من خلال اشكال طيف الامتصاص للمنتجات النفطية استطعنا ايجاد موقع قمة الامتصاص وهذه مبينة في الجداول من (1-6)

الجدول رقم (1) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول الموجي في حالة اضافة الكيروسين الى الكازولين ، ومنه يتبين ان هناك قمتي امتصاص للكازولين في الطول الموجي 430nm,379nmحيث عند اضافة الكيروسين ظهرت قمة امتصاص اضافية في الطول الموجي 361nm .ومن ملاحظة الجدول رقم (2) تبين بأن هذه القمة لا تعود للكيروسين ولذلك تعزى على انها قمة هجينة ظهرت نتيجة تفاعل الكازولين مع الكيروسين .ومن ملاحظة الجدول (1) ايضاً نجد ان قيمة الامتصاصية للقمم الثلاث قد تناقصت مع زيادة نسبة الكيروسين في الخليط ويعزى ذلك الى ان الكيروسين ادى الى تخفيف الخليط

الجدول رقم (2) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول الموجي في حالة اضافة الكازولين الى الكيروسين ومنه تبين ان هناك قمتي امتصاص للكيروسين في الطول الموجي 318nm,302nmبعد اضافة الكازولين ظهرت احدى قمم الكازولين والتي هي 379 اضافة الى حصول ازاحة حمراء لقمم الكيروسين وعند زيادة نسبة الكازولين ظهرت قمة الكازولين الاخرى عند الطول الموجي 431nm وازدادت الازاحة الحمراء لقمم الكيروسين. اما قيم الامتصاصية فقد ازدادت مع زيادة نسبة خلط الكازولين وهذا يعني ان الكازولين يزيد من كثافة الكيروسين مما يؤدي الى زيادة امتصاصيته وهذا يتفق ايضا مع معطيات الجدول رقم (1).

الجدول رقم (3) يبين قيم الامتصاصية كدالة للطول الموجي في حالة اضافة الكاز أويل الى الكازولين ومنه تبين انه عند أضافة كاز اويل بنسب قليلة ظهرت قمة تعود الى الكيروسين عند الطول الموجي 361nm وقد اختفت بزيادة نسبة الكاز اويل ولم تظهر أي قمة اضافية لقمم الكازولين وهذا يعني ان عملية الخلط هنا لم تكون مركب جديد.اما قيم الامتصاصية فقد ازدادت قيمة امتصاصية القمة عند الطول الموجي 379nm بزيادة نسبة الكاز اويل بينما اخذت القمة الثانية والتي عند الطول الموجي 430nm فقد اخذت تتناقص ثم تتزايد نسبة زيادة الكاز اويل وهذا يعني ان هناك تغير في عدد وتركيز جزيئات التي تعاني انتقالات الكترونية .

يبين الجدول رقم (4) ان هناك قمة واحدة للكاز اويل عند الطول الموجي 389nm وقد يحصل في انحراف عند الاطوال الموجية القصيرة عند اضافة الكازولين حيث ازيحت الى الطول الموجي 383nm واستمر الانحراف نحو الاطوال الموجية القصيرة مع زيادة نسبة الكازولين حتى تحولت الى قمم الكازولين عند النسبة 10:10 حيث ظهرت قمتي الكازولين 380nm,430nm .اما قيمة الامتصاصية اخذت بالنقصان مع زيادة نسبة الكازولين حيث كانت قيمتها 1.68عند النسبة 0:10 للكاز اويل فقط واصبحت 1.39 عند النسبة 8:10 وكانت قيم الامتصاصية لقمم الكازولين المخلوط بالكاز اويل اكبر مما لو كان الكازولين لوحده فقط ومن مقارنة جدول رقم(1) نجد ان قيمة الامتصاصية للقمة عند الطول الموجي 379nm من جدول (1) هي 0.90 اما في الجدول (4) فاصبحت 1.49 مع ازاحة بسيطة نحو الطول الموجي الاكبر 380nm وكذلك كانت قيمة الامتصاصية للطول الموجي 430nm من الجدول (1)هي 0.150 واصبحت في الجدول(4) هي 0.027 وهذا يعني أن أضافة الكاز اويل الى الكازولين يزيد من كثافة الاول وبالتالي يزيد من تركيز وطول سلسلة الجزيئات التي تعاني انتقالات الكترونية .

الجدول رقم (5) بين تأثير نسب اضافة الكاز اويل الى الكيروسين حيث ظهر بانه عند اضافة نسب قليلة اعطى قمة واحدة تعود للكازولين عند الطول الموجي 379nm وبزيادة نسبة الاضافة حصل انحراف بسيط لهذه القمة نحو الطول الموجي الاعلى 381nm والذي يعزى الى الانتقالات التي حدثت في المستويات الثانوية للحزمة الالكترونية اما قيمة الامتصاصية هنا فقد تغيرت تماما من امتصاصية الكيروسين الى امتصاصية الكازولين أي من 3.285للقمة عند الطول الموجي302nm و2.423 للطول الموجي 318nm واللتان تعودان الى

الكيروسين الى 0.47والتي تعود الى قمة الكازولين المنفردة عند الطول الموجي 379nm واخذت هذه الامتصاصية بالتزايد مع زيادة نسبة الاضافة حتى وصلت الى 1.12 عند الطول الموجي 381nm وبنسبة خلط 10:10 وهذا يفسر أنه في حالة اضافة الكازولين الى الكيروسين تحول الى مركب جزئي أي مركب كازولين يمتلك قمة واحدة بدلا من ان يمتلك قمتين للكازولين الغير مخلوط وهذا يؤثر سلبا على عمل الخليط في حالة استخدامه كوقود لمختلف الاحتياجات .

الجدول رقم (6) يبين تأثير نسب إضافة الكيروسين إلى الكازوأويل بأن قمة الكازأويل والتي عند الطول الموجي 389nm قد حصل لها إنحراف نحو الأطوال الموجية الأقصر بعد إضافة الكيروسين وإستمر هذا الأنحراف حتى وصل إلى 381nm عندما كانت النسبة 10:10 وهذا يعني أنه حصل تفاعل بين النوعين مما أعطى نوع ثالث ، أما قيمة الأمتصاصية فقد أخذت بالنقصان من 1.682 في النسبة 0:10 إلى 1.12 في النسبة 10:10 وهذا يعني أن خلط المنتجين أعطى نوع آخر أقل كثافة من الكازأويل.

الاستنتاجات :

1- لقد تبين من هذا البحث بأن المشتقات النفطية يمكن معرفة نوعها ونسبة الخلط فيما بينها من خلال قياس طيف الامتصاصية لها ضمن المنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية.

2- اتضح بان هناك تفاعلات تحصل لبعض المشتقات النفطية لاعطاء مركب جديد او الحصول على ازاحة حمراء في حالة خلطها.

3- قمم الامتصاص التي تم الحصول عليها لم تكن حادة ويعزى سبب ذلك الى وجود انتقالات الكترونية بين المستويات الثانوية معتمدةً على حركة الجزيئات الدورانية والاهتزازية.

4- ان اضافة بعض المشتقات النفطية الى بعضها يزيد من تركيز وعدد وطول سلسلة الجزيئات .

5- يمكن استعمال هذه الدراسة للمساعدة على كشف نسبة التلوث الحاصل نتيجة خلط المشتقات النفطية بطريقة سهلة وسريعة جداً يمكن الاستفادة منها في اجهزة التقييس والسيطرة النوعية التابع لوزارة النفط.

المصادر:

1- د.حسين امين . د.قاسم جبار ود.احمد قدوري 1986 "خواص النفط والغاز الطبيعي" جامعة بغداد.

2-James Howard Kunstler 2005 Long emergency case , Disasters in 20th century, Press Atlantic monthly.

3- أموري ب. لوفنس 2004 ،" الفوز بغنيمة البترول" ,معهد روكي ماونتنز .

4- موفق محمود الخشاب و نبيل شوكت نصوري 1985 فصل ودراسة نوعيه للمركبات الفلوروسينيه الموجوده في مادة البتيومين العراقي بواسطة جهاز السبكتروفلورومیتر، مجلة الجمعيه الكيمياويه العراقيه ، المجلد 10 العدد2 .

5- موسى عبد رجب 1994 "دراسات عن نفط القيارة الخام " أطروحة ماجستير - كلية العلوم- جامعة الموصل- العراق.

6- موسى اسحق حوري 1986 "انحلال بعض المشتقات النفطية" أطروحة ماجستير - كليةالعلوم- جامعة بغداد- العراق.

7- Ministry of oil , Iraq , 2000 Specific marketing to productions petroleum .

8- Palleros. D.R. , 1999 " Experimental organic chemistry " , John Wiley and Sons, Inc, USA.

9- Nicholis. D. , 1984 " Complexes and first-Row transition elements " translated by W.I. Azeez . Al-Mousel univ. Iraq .

10- Crews. P., Rod Gus. J. and Jaspavs. M. ,1998 "Organic structure analysis" Oxford Univ. New York .

11- جورج يوناثان سركيس 1986 "اسس الكمياء العضوية" كلية العلوم-الجامعة المستنصرية-العراق.

12- Kaiss .R . Ibraheem ,2005 "Synthesis and study of sum metal dithiolate complexes" , Ph.D thesis , Al-Anbar univ. Iraq.

Spectral study to determine type of oil products and the mixing rates between them

*Assmat. R. Al-Hadeethi** *Hamid. S. Al-Jumaili** *M. M. Sirhan***

*Al-Anbar, University, college of science, phys. Department.
** Al-Anbar, University, college of education chemistry. Department.

Abstract:

In this paper we have measured the spectral absorption for some oil products and there mixtures within range (300-700nm). These products are (gas oil, kerosene, gasoline). The mixing ration includes the values (0:10,2:10,4:10,6:10,8:10,10:10). From the absorption spectrum with wave length we can determine the location and value of absorption peaks. Then we compare between mixed and unmixed Iraqi oil products. We were able also to determine the quantity mixture from the location and absorption values. We found that there are interactions between some materials produce another type with different properties subsequently it will give negative result when it used in oil machines. The density of the other kind of products was changed during the mixing process only.We have explained the results according to the spectral absorption of the oil products.